

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-115324
(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl. H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 4/62

(21)Application number : 2001-308766 (71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD
(22)Date of filing : 04.10.2001 (72)Inventor : OKADA MIKIO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte battery which is superior in charge-discharge cycle life performance by making differences between the charged electric amount and the discharged capacity on and after the first time charge-discharge smaller in the negative electrode of $LixNi_yMn_{2-y}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $0.45 \leq y \leq 0.6$)/carbonaceous nonaqueous electrolyte battery.

SOLUTION: In the nonaqueous electrolyte battery provided with an active substance having a general formula $LixNi_yMn_{2-y}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $0.45 \leq y \leq 0.6$) at the positive electrode and with a carbonaceous active substance at the negative electrode, nitrogen containing unsaturated cyclic compound(s) for example, pyridine, pyridine substitute(s) is contained in the nonaqueous electrolyte.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-115324

(P2003-115324A)

(43)公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	F I	マークコード(参考)
H 01 M 10/40		H 01 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
			D
4/58		4/58	
4/62		4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全10頁)

(21)出願番号 特願2001-308766(P2001-308766)

(22)出願日 平成13年10月4日 (2001.10.4)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構地域新生コンソーシアム研究開発地域新生コンソーシアムエネルギー研究開発電池用新規複合ポリマー系電解質の研究開発委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71)出願人 000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地
(72)発明者 岡田 幹雄
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地 日本電池株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質電池。

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $0.45 \leq y \leq 0.6$) / 炭素系非水電解質電池の負極において、初回充放電以降の充電電気量と放電容量との差を小さくすることによって、充放電サイクル寿命性能に優れる非水電解質電池を提供する。

【解決手段】 一般式が $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $0.45 \leq y \leq 0.6$) である活物質を正極に備え、炭素系活物質を負極に備えた非水電解質電池において、非水電解質中に窒素含有不飽和環状化合物、例えばピリジン、ピリジン置換体；を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式が $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0.45 \leq y \leq 0.6$) である活物質を正極に備え、炭素系活物質を負極に備えた非水電解質電池であって、非水電解質中に窒素含有不飽和環状化合物を含むことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 一般式が $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0.45 \leq y \leq 0.6$) である活物質のニッケルまたはマンガンの一部がコバルト、鉄、クローム、亜鉛、アルミニウムまたはパナジウムで置換された活物質を正極に備え、炭素系活物質を負極に備えた非水電解質電池であって、非水電解質中に窒素含有不飽和環状化合物を含むことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項3】 窒素含有不飽和環状化合物がピリジンまたはピリジン置換体であることを特徴とする、請求項1または2記載の非水電解質電池。

【請求項4】 電解質中に含まれる窒素含有不飽和環状化合物の濃度が $0.1\text{wt}\%$ 以上 $5\text{wt}\%$ 以下であることを特徴とする、請求項1、2または3記載の非水電解質電池。

【請求項5】 正極または負極の少なくとも一方の活物質粒子間に多孔性高分子電解質を備えたことを特徴とする、請求項1、2、3または4記載の非水電解質電池。

【請求項6】 正極活物質層の厚さが、3ミクロン以上300ミクロン以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の非水電解質電池。

【請求項7】 正極活物質層の充填密度が、 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水電解質電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯用無線電話、携帯用パソコン、携帯用ビデオカメラ等の電子機器が開発され、各種電子機器が携帯可能な程度に小型化されている。それに伴って、内蔵される電池としても、高エネルギー密度を有し、且つ軽量なものが採用されている。

【0003】 そのような要求を満たす典型的な電池は、金属リチウム、リチウム合金またはリチウムを可逆的に吸収および放出可能な炭素を負極活物質とし、リチウムを可逆的に吸収および放出可能な正極活物質を用い、 LiC_1O_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を電解液とする非水電解質二次電池である。

【0004】 特に、負極活物質として炭素を用い、正極活物質として LiCO_2 、 LiNiO_2 または LiMn_2O_4 などを用いたリチウムイオン電池は、充放電サ

イクル寿命に優れることから実用に適している。 LiCO_2 、 LiNiO_2 および LiMn_2O_4 正極活物質の平均放電電位は、 Li/Li^+ 基準でいずれも4V以下である。

【0005】 電池をさらに高エネルギー密度化するために、 Li/Li^+ 基準で4.7Vの放電電位を有する $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極活物質をリチウム電池に適用することが試みられている(特表2000-515672、第41回電池討論会要旨集p450、452、454、456(平成12年)など)。

【0006】 上記非水電解質の正極及び負極は、いずれも薄いシートないし箔状に成形されたものを、セパレータを介して順に積層又は渦巻き状に巻回した発電要素とする。そしてこの発電要素を、ステンレス、ニッケルメッキを施した鉄、又はアルミニウム製等の金属缶からなる電池容器に収納され、電解液を注液後、蓋板で密封固定して、電池が組み立てられる。

【0007】 また、電池容器の材質に金属箔を樹脂フィルムでラミネートしたものを用いる方法も適用されている。この方法によって、電解液の漏液や電池外部からの水分等の侵入がなく、かつ電池の軽量化を図ることができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0.45 \leq y \leq 0.6$) / 炭素系非水電解質電池においては、一般的に負極の方が正極よりも大きい初期不可逆容量を有するため、放電時には、正極よりも先に負極の残存容量が無くなる、いわゆる負極制限電池となる。この電池においては、初回充放電以降においても、負極において充電電気量よりも放電容量の方が小さくなるという現象が観察されていた。その結果、正極と負極とに含まれる、充放電に関与しうるリチウムの総量が、充放電サイクルの進行とともに減少するために、電池容量が低下するという問題点があった。

【0009】 初回充放電以降においても、負極において充電電気量よりも放電容量の方が小さくなることの原因は明らかになっていないが、正極活物質として $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0.45 \leq y \leq 0.6$) の代わりに LiCO_2 を用いた場合にはこのような現象は観察されないことなどから、正極から溶出したMnまたはNi、あるいは正極での電解液の分解生成物などが負極に影響を与えているものと推察される。

【0010】 本発明は上記問題を鑑みてなされたものであり、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1, 0.45 \leq y \leq 0.6$) / 炭素系非水電解質電池の負極において、初回充放電以降の充電電気量と放電容量との差を小さくすることによって、充放電サイクル寿命性能に優れる非水電解質電池を提供するものである。

3

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、一般式が $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0.45 \leq y \leq 0.6$) である活物質を正極に備え、炭素系活物質を負極に備えた非水電解質電池であって、非水電解質中に窒素含有不飽和環状化合物を含むことを特徴とする。

【0012】請求項1の発明によれば、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0.45 \leq y \leq 0.6$) / 炭素系非水電解質電池の負極において、初回充放電以降の充電電気量と放電容量との差を小さくすることができ、その結果として充放電サイクルによる電池容量の低下を抑制することができる。請求項2の発明は、一般式が $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0.45 \leq y \leq 0.6$) である活物質のニッケルまたはマンガンの一部がコバルト、鉄、クローム、亜鉛、アルミニウムまたはバナジウムで置換された活物質を正極に備え、炭素系活物質を負極に備えた非水電解質電池であって、非水電解質中に窒素含有不飽和環状化合物を含むことを特徴とする。

【0013】請求項2の発明によれば、初回充放電以降の充電電気量と放電容量との差を非常に小さくすることができ、その結果として充放電サイクルによる電池容量の低下を大きく抑制することができる。

【0014】請求項3の発明は、上記非水電解質電池において、窒素含有不飽和環状化合物の種類を規定したものであり、窒素含有不飽和環状化合物がピリジンまたはピリジン置換体であることを特徴とする。

【0015】請求項3の発明によれば、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0.45 \leq y \leq 0.6$) / 炭素系非水電解質電池の負極において、初回充放電以降の充電電気量と放電容量との差を特に小さくすることができ、その結果として充放電サイクルによる電池容量の低下を著しく抑制することができる。

【0016】請求項4の発明は、上記非水電解質二次電池において、電解質中に含まれる窒素含有不飽和環状化合物の濃度を規定したものであり、電解質中に含まれる窒素含有不飽和環状化合物の濃度が 0.1wt\% 以上 5wt\% 以下であることを特徴とする。

【0017】請求項4の発明によれば、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0.45 \leq y \leq 0.6$) / 炭素系非水電解質電池の負極において、初回充放電以降の充電電気量と放電容量との差を非常に小さくすることができ、その結果として充放電サイクルによる電池容量の低下を抑制することができる。併せて、電解質が窒素含有不飽和環状化合物を含むことによる、電池の初期容量低下および高率放電性能の低下を実用的な範囲に抑制することができる。

【0018】請求項5の発明は、上記非水電解質電池において、正極または負極の少なくとも一方の活物質粒子間に多孔性高分子電解質を備えたことを特徴とする。

4

【0019】請求項5の発明によれば、正極または負極活物質と電解液との接触面積が小さくなり、また正極または負極近傍の電解液量が大幅に減少するため、正極からのMnまたはNiの溶出、それらの負極への析出、および正極での電解液の分解を抑制することができる。さらに、高分子電解質が多孔性であるために、孔中の電解液を通じてイオンが速やかに拡散することができるため、高率充放電性能に優れた電池となる。

【0020】請求項6の発明は、上記非水電解質電池において、正極活物質層の厚さが、3ミクロン以上300ミクロン以下であることを特徴とする。

【0021】請求項6の発明によれば、良好な高率放電性能が得られることに加えて、実用的なエネルギー密度が得られる。

【0022】請求項7の発明は、上記非水電解質電池において、正極活物質層の充填密度が、 1.5g/cm^3 以上 3.3g/cm^3 以下であることを特徴とする。

【0023】請求項7の発明によれば、良好な高率放電性能が得られることに加えて、実用的なエネルギー密度が得られる。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明は、一般式が $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0.45 \leq y \leq 0.6$) である活物質を正極に備え、炭素系活物質を負極に備えた非水電解質電池であって、非水電解質中に窒素含有不飽和環状化合物を含むことを特徴とする。

【0025】本発明において、正極活物質に使用する一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0.45 \leq y \leq 0.6$) である活物質において、ニッケルとマンガンとのモル数の和と酸素のモル数との比が厳密に $2:4$ に限定されるものではなく、酸素原子が過剰であるものまたは不足しているものも含むものとする。また、ニッケルまたはマンガンの一部がコバルト、鉄、クローム、亜鉛、アルミニウム、バナジウムなどの他の元素で置換されたものも含むものとする。これらの元素置換された正極活物質を用いた場合には、正極から電解液へのマンガンの溶出が抑制するために、本発明による、窒素含有不飽和環状化合物を含む非水電解質の使用と組み合わせることによって非常に充放電サイクル性能に優れる電池とすることができる。

【0026】また、正極活物質のyの値が $0.45 \leq y \leq 0.6$ の範囲内にあれば、 4.7V v.s. Li/Li^+ 領域を充放電に使用した場合に、実用的な放電容量が得られる。

【0027】さらに、正極活物質のxの値は、実際に電池を充放電する過程で $0 \leq x \leq 1$ の範囲を利用するものである。したがって、電池組立時にはxの値が1よりも大きくてよく、また、充放電において $0 \leq x \leq 1$ の範囲を一部でも利用するのであれば、xが1よりも大きい範囲まで放電してもよい。

【0028】また、本発明に用いる一般式が $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0.45 \leq y \leq 0.6$) である正極活物質の代表例としては、特表2000-515672に記載されているような、充放電反応によって結晶構造が変化せず、充放電を繰り返した場合の体積変化が少なくかつ容量の減少が少ない、格子定数が8.190オングストローム以下のスピネル構造を有するものである。

【0029】非水電解質中に窒素含有不飽和環状化合物を含まない従来の $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0.45 \leq y \leq 0.6$) /炭素系非水電解質電池では、初回充放電以降においても、負極において充電電気量よりも放電容量の方が小さくなるという現象が観察されている。その結果、正極と負極とに含まれる、充放電に関与しうるリチウムの総量が、充放電サイクルの進行にともなって減少するために、電池容量が低下する。

【0030】本発明においては、非水電解質中に窒素含有不飽和環状化合物を含むことによって、初回充放電以降の、負極の充電電気量と放電容量との差を小さくすることができ、その結果として充放電サイクルによる電池容量の低下を抑制することができる。

【0031】本発明は、窒素含有不飽和環状化合物として、ピリジンまたはピリジン置換体を用いた場合に特に効果的である。さらに、本発明においては、電解質中に含まれる窒素含有不飽和環状化合物の濃度が0.1wt%以上5wt%以下であることが好ましく、この範囲において特に優れた充放電サイクル寿命性能の向上が得られる。

【0032】窒素含有不飽和環状化合物は、非水電解質電池の負極で還元されやすいために、電解質中の窒素含有不飽和環状化合物の濃度が5wt%を超えて高くなると、負極の初期不可逆容量が大きくなる。その結果として、電池の初期容量が低下することも問題となる。

【0033】また、電解質中の窒素含有不飽和環状化合物の濃度が5wt%を超えて高くなると、窒素含有不飽和環状化合物が炭素系負極で還元されて負極活物質表面に形成される被膜が固く、かつ厚くなるため、その被膜中をリチウムイオンが移動しにくくなり、電池の高率放電性能が低下することも問題となる。

【0034】電解質中に含まれる窒素含有不飽和環状化合物の濃度を0.1wt%以上5wt%以下の範囲内とすることによって、炭素系負極の充電電気量と放電容量との差を非常に小さくすることができ、その結果として充放電サイクルによる電池容量の低下を抑制することができる。併せて、電解質が窒素含有不飽和環状化合物を含むことによる、電池の初期容量低下および高率放電性能の低下を抑制することができる。

【0035】さらに、本発明においては、正極または負極の少なくとも一方の活物質粒子間に多孔性高分子電解質を備えることが好ましい。多孔性高分子電解質とは、

高分子の多孔体であって、孔中に有機電解液を保持させることによって高いリチウムイオン拡散係数が得られ、かつ孔以外の高分子の部分もリチウムイオン伝導性を有する電解質となっているものである。

【0036】正極または負極の少なくとも一方の活物質粒子間に多孔性高分子電解質を備えた場合、正極または負極活物質と電解液との接触面積が小さくなり、また正極または負極近傍の電解液量が大幅に減少するため、正極からのMnまたはNiの溶出、またはそれらの負極への析出および正極での電解液の酸化分解を抑制することができる。その結果として、炭素系負極の充電電気量と放電容量との差を十分に小さくすることができ、充放電サイクルによる電池容量の低下を抑制することができる。

【0037】本発明に用いる多孔性高分子電解質においては、孔のない固体電解質電池と異なり、孔中に電解液を保持することができるために、電解質のリチウムイオン拡散係数が大きくなり十分な電池性能が得られる。

【0038】本発明においては、多孔性高分子電解質が、活物質粒子間に均一に分布していても、また活物質粒子の表面に膜状に存在していてもよい。このどちらの場合においても、正極または負極活物質と電解液との接触面積が小さくなり、また正極または負極近傍の電解液量が大幅に減少するため、正極からのMnまたはNiの溶出、またはそれらの負極への析出および正極での電解液の酸化分解を抑制することができる。

【0039】本発明における多孔性高分子電解質の多孔度は25%から90%が望ましく、その孔径は0.003μm以上10μm以下であることが好ましい。高分子が高多孔度である場合、電極を電子顕微鏡などで観察すると、高分子は多孔性というよりはむしろ網状のように観察されるが、この場合も本明細書記載の多孔性高分子電解質に含まれる。

【0040】本発明において、多孔性高分子電解質の高分子としては、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン、もしくはこれらの誘導体を、単独で、あるいは混合して用いてもよい。また、上記有機高分子を構成する各種モノマーを共重合させた高分子を用いてもよい。ただし、耐酸化性に優れることから、ポリビニリデンフルオライド、テフロン（登録商標）、P(VdF/HFP)などのフッ素樹脂が本発明に特に適している。

【0041】本発明の非水電解質電池においては、正極

活性質層の厚さを3ミクロン以上300ミクロン以下の範囲とすることが好ましく、また、正極活性質層の充填密度を 1.5 g/cm^3 以上 3.3 g/cm^3 以下の範囲とすることが好ましい。正極活性質層の厚さと正極活性質層の充填密度とを最適値とすることにより、良好な高率放電性能が得られることに加えて、実用的なエネルギー密度が得られる。

【0042】また、本発明になる非水電解質電池においては、正・負極間に用いる短絡防止膜として、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンとポリプロピレンの積層体等を使用することができる。また、正極又は負極の少なくとも一方に塗布した高分子膜によって正・負極間の短絡が防止される場合には、これとは別に短絡防止膜を用いなくともよい。

【0043】また、電極が備える多孔性高分子および正・負極間の短絡防止のための高分子膜の多孔化法は、延伸法、溶媒抽出法、発泡剤を用いる方法、粉末を接着する方法、膜中に固体を析出させる方法のいずれであってもよい。ただし、高分子を簡便に3次元連通多孔体とすることができるところから、特に溶媒抽出法が優れている。

【0044】溶媒抽出法とは、固体高分子を溶解する第1の溶媒と、固体高分子溶液から第1の溶媒を抽出する抽出用の第2の溶媒とを用いて有孔性固体高分子を得る方法であって、固体高分子を第1の溶媒に溶解した固体高分子溶液を、第1の溶媒と相溶性のある第2の溶媒中に浸漬することによって、固体高分子溶液から第1の溶媒を抽出し、固体高分子の第1の溶媒が除去された部分が孔となって、有孔性固体高分子が形成されるものである。そして、この湿式法により、固体高分子に開口部が円形の貫通孔を形成することができる。

【0045】本明細書に記載の正極活性質層の厚さとは、正極集電体が連通孔の無い箔からなる場合には、集電体上の片面に塗布される正極活性質層の厚さのこととし、正極集電体が連通孔を有する多孔体であって、その孔の中に活性質が充填されている場合には、正極の厚さの半分とする。

【0046】本明細書に記載の正極活性質層の充填密度とは、空孔を含む正極体積から、集電体の体積を差し引いた体積に占める、集電体以外の固形分の重量とする。

【0047】本発明になる非水電解質電池の電解液溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の

活性質を単独で、もしくはこれらの混合物を使用してもよい。

【0048】さらに、非水電解液に含有させる塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiSCN 、 LiI 、 LiCF_3SO_3 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3CO_2 等のリチウム塩、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。

【0049】さらに、本発明は、一般式が $\text{Li}_{x}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, $0.45 \leq y \leq 0.6$)

10 である活性質粒子を正極に備えるものであるが、これのみを正極活性質として用いられる場合に限定されるものではなく、つぎに記す活性質を混合して用いてもよい。

【0050】無機化合物としては、組成式 $\text{Li}_x\text{M}\text{O}_2$ 、又は $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ (ただし、Mは遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$) で表される、複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化物などを用いることができる。その具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 、 NiOOH 、 FeOOH などが挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性有機高分子等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活性質を混合して用いてもよい。

【0051】さらに、本発明になる非水電解質電池の負極材料としては、球状グラファイトであるメソフェーズ微小球体 (MCM-B、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、ハードカーボンなどの炭素材料を使用することができる。また、これらの炭素材料と、つぎに示す負極活性質を混合して用いてもよい。A1、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、 LiFe_2O_3 等の遷移金属複合酸化物、 MoO_2 、スズ酸化物等の遷移金属酸化物、 $\text{Li}_5(\text{Li}_3\text{N})$ 等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム、又はこれらの混合物。

【0052】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を用いて説明する。

【0053】【実施例1】 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を70wt%、導電材としてのアセチレンブラック640wt%、接着材としてのポリビニリデンフルオライド (PVdF) 9wt%、および接着材を溶解する溶剤としてのN-メチルピロリドン (NMP) 15wt%を混合したものを幅120mm、長さ660mm、厚さ20μmのアルミニウム箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。以上の操作をアルミニウム箔の両面におこない、両面に活性質を含む合剤層を備えた正極板を作製した。この正極板は、長さ660mm、幅19mmの形状にスリットした。

【0054】球状グラファイトであるMCM-B 81wt%、PVdF 9wt%、NMP 10wt%を混合した活

物質ペーストを幅120mm、長さ690mm、厚さ14μmの銅箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。この作業を銅箔の両面に対しておこない、両面に活性物質を含む合剤層を備えた負極板を製作した。この負極板は、長さ690mm、幅20mmの形状にスリットした。

【0055】このようにして準備した正極板及び負極板を、多孔度40%の連通多孔体であるポリエチレン膜を間に挟んで重ねて巻き、高さ47.0mm、幅22.2mm、厚さ6.4mmのアルミニウム容器中に挿入して、角形電池を組み立てた。この電池の内部に、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とを体積比率3:7で混合し、1.2mol/lのLiPF₆を加えた電解液に、窒素含有不飽和環状化合物として、表1および2に記載の化合物を1wt%加えた電解液を減圧注液によって加えた。電解液に加えた窒素含有不飽和環状化合物のうち、表1にはピリジンまたはピリジン置換体を、表2にはそれ以外のものを記述し

電池記号	ピリジンまたは ピリジン置換体	容量維持率 (%)
本発明電池A 1	ピリジン	87
本発明電池A 2	2,3-ジメチルピリジン	83
本発明電池A 3	2,4-ジメチルピリジン	81
本発明電池A 4	2,5-ジメチルピリジン	83
本発明電池A 5	2,6-ジメチルピリジン	83
本発明電池A 6	3,4-ジメチルピリジン	82
本発明電池A 7	3,5-ジメチルピリジン	81
本発明電池A 8	2-フルオロピリジン	80
本発明電池A 9	3-フルオロピリジン	82
本発明電池A 10	N-メチル-N-(2-ピリジル)ホルム アミド	84
本発明電池A 11	メチル3-ピリジルカーバメート	82
本発明電池A 12	ジメチル2,6-ピリジンジカルボキシレ ート	81

【0059】

た。このようにして、本発明による電池A 1～A 12およびB 1～B 8を製作した。これらの電池の設計容量は、440mAhとした。

【0056】つぎに、電解液に窒素含有不飽和環状化合物を加えなかったこと以外は本発明による電池A 1～A 12およびB 1～B 8と同様にして比較電池Cを製作した。

【0057】上記のようにして製作した本発明による電池A 1～A 12およびB 1～B 8および比較電池Cを用いて、25℃における充放電サイクル試験をおこなった。このサイクル試験は、0.5CmAの電流で4.9Vまで充電し、続いて4.9Vの定電圧で5時間充電した後、0.2CmAの電流で3.5Vまで放電することを1サイクルとして、50サイクルおこなった。これらの電池の、初期に対する50サイクル目の容量維持率を表1、2および3に示した。

【0058】

【表1】

【表2】

電池記号	窒素含有不飽和環状化合物	容量維持率(%)
本発明電池B 1	ピリダジン	75
本発明電池B 2	ピリミジン	72
本発明電池B 3	ピラジン	76
本発明電池B 4	ピロール	73
本発明電池B 5	ピラゾール	74
本発明電池B 6	ピラゾリン	73
本発明電池B 7	ピラゾロン	76
本発明電池B 8	プリン	75

【0060】

【表3】

電池記号	窒素含有不飽和環状化合物	容量維持率(%)
比較電池C	なし	6.9

【0061】これらの表から、本発明電池においては、いずれも比較電池よりも優れた充放電サイクル寿命性能が得られることがわかった。また、表1と2とを比較することによって、窒素含有不飽和環状化合物としてピリジンまたはピリジン置換体を用いた場合に特に優れた効果が得られることがわかった。

【0062】【実施例2】電解液に加えるピリジンの濃度を変化させて0.1、0.2、1、3、5、8wt%としたこと以外は、本発明による電池A1と同様にし

て、本発明による電池D1～D6を製作した。電池記号とピリジン濃度との対応を表4に示す。これらの電池を用いて、実施例1と同様の50サイクルの充放電試験をおこなった。これらの電池の、初期に対する50サイクル目の容量維持率を、実施例1において製作した比較電池Cの結果と併せて表4に示した。

【0063】

【表4】

電池記号	ピリジン濃度(wt%)	容量維持率(%)
比較電池C	0	6.3
本発明電池D1	0.1	7.9
本発明電池D2	0.2	8.5
本発明電池D3	1	8.7
本発明電池D4	3	8.3
本発明電池D5	5	7.7
本発明電池D6	8	6.7

【0064】表4から、本発明電池においては、窒素含有不飽和環状化合物の電解液中の濃度が0.1wt%以上5wt%以下の場合に優れた充放電サイクル寿命性能が得られることがわかった。そのなかにおいても、窒素含有不飽和環状化合物の電解液中の濃度が0.2wt%以上3wt%以下の場合に優れた効果が得られることがわかった。

【0065】【実施例3】正極および負極の活物質粒子間に多孔性高分子電解質を備えたこと以外は、実施例1において製作した本発明による電池A1と同様にして本発明による電池Eを製作した。正極および負極の活物質粒子の高分子電解質でのコートおよび正極および負極への高分子電解質の充填はつぎのようにおこなった。

【0066】まず第1工程として、ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロビレンコポリマー(P(VdF/HFP))をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に1wt%の濃度で溶解した溶液(P(VdF/HFP)/NMP溶液)を製作した。

【0067】つぎに第2工程では、多孔性P(VdF/HFP)で被覆されたLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄正極活物質粒子を製作した。まず、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄1kgと第1工程で製作したP(VdF/HFP)/NMP溶液1.5リットルを混合し、それを60℃に加熱したあと、0.1Torrの減圧状態で30分間保持した。LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄とP(VdF/HFP)/NMP溶液との混合物を取り出し、吸引濾過によって余分なP(VdF/HFP)/NMP溶

液を除去した。このようにして製作したLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/P(VdF/HFP)/NMP混合物を10分間エタノールに浸漬した後、100℃で乾燥をおこなってエタノールとNMPを除去した。このような溶媒抽出法によってLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄粒子表面のP(VdF/HFP)を多孔化した。このあと減圧乾燥をおこなった。正極活物質粒子に対する、多孔性P(VdF/HFP)被膜の重量比は、約0.1%であった。

【0068】さらに、第3工程では、多孔性P(VdF/HFP)で被覆された黒鉛化MCMBを製作した。まず、黒鉛化MCMB(以下単にMCMBと記す)1kgと第1工程で製作したP(VdF/HFP)/NMP溶液1.5リットルを混合し、それを60℃に加熱したあと、0.1Torrの減圧状態で30分間保持した。MCMBとP(VdF/HFP)/NMP溶液の混合物を取り出し、吸引濾過によって余分なP(VdF/HFP)/NMP溶液を除去した。その後、MCMB/P(VdF/HFP)/NMP混合物を10分間水に浸漬した後、100℃で乾燥をおこなって水とNMPを除去した。このような溶媒抽出法によってMCMB粒子表面のP(VdF/HFP)を多孔化した。このあと減圧乾燥をおこなった。負極活物質粒子に対する、多孔性P(VdF/HFP)被膜の重量比は、約0.1%であった。

【0069】上記のようにして多孔性P(VdF/HFP)で被覆したLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄を70w

t %、導電材としてのアセチレンブラック 6 w t %、結着材としてのポリビニリデンフルオライド (P (VdF / HFP)) 9 w t %、および結着材を溶解する溶剤としてのNMP 15 w t %を混合したものを幅 120 mm、長さ 500 mm、厚さ 20 μm のアルミニウム箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。以上の操作をアルミニウム箔の両面におこない、両面に活性質を含む合剤層を備えた正極板を製作した。

【0070】上記のようにして多孔性 P (VdF / HFP) で被覆したMCMB 81 w t %、P (VdF / HFP) 9 w t %、NMP 10 w t %を混合した活性質ペーストを幅 120 mm、長さ 500 mm、厚さ 14 μm の銅箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。この作業を銅箔の両面に対してもおこない、両面に活性質を含む合剤層を備えた負極板を製作した。

【0071】上記のようにして製作した正極板および負極板を、P (VdF / HFP) を 6 w t % の濃度でNMPに溶解したペースト中に浸漬して、P (VdF / HFP) を活性質粒子間の隙間にP (VdF / HFP) ペーストを充填した。これらの正極板および負極板をペースト中から引き上げ、ローラーの間を通して、電極内に浸透せず、電極上に付着している状態の高分子ペーストを除去した。

電池記号	活性質粒子間への 高分子電解質の適用	容量維持率 (%)
本発明電池 A 1	不実施	87
本発明電池 E	実施	92

【0075】表 5 から、本発明電池においては、正極および負極の活性質粒子間に多孔性高分子電解質を備えることによって、充放電サイクル寿命性能がさらに向上することがわかった。このように活性質粒子間に多孔性高分子電解質を備えた場合に充放電サイクル寿命性能が向上する理由は、正極および負極活性質と電解液との接触面積が小さくなつて、加えて正極および負極近傍の電解液量が大幅に減少するために、正極からのMnまたはNiの溶出、またはそれらの負極への析出および正極での電解液の酸化分解を抑制することができるためであると考えられる。その結果として、炭素系負極の充電電気量と放電容量との差を十分に小さくすることができ、充放電サイクルによる電池容量の低下を抑制することができるものと考えられる。

【0076】[実施例 4] 正極集電体上への活性質層の塗布重量を変化させることによって、正極活性質層の厚さを 3、10、30、100、300、400 ミクロンとしたこと以外は、実施例 1 における本発明電池 A 1 と

【0072】この後、正極は 1×10^{-3} mol / l の酒石酸水溶液に、負極は脱イオン水に 5 分間浸漬して、P (VdF / HFP) を溶解しているNMPを水で置換するという溶媒抽出法によって、活性質粒子間の P (VdF / HFP) を連通多孔化処理し、固化した。この電極を 100℃において 30 分間乾燥して水を除去した後にプレスをおこない、正極板は幅 19 mm、長さ 480 mm に、負極板は幅 20 mm、長さ 500 mm のサイズに切断した。以上的方法によって、活性質粒子間に多孔性高分子を備えた正極板および負極板を製作した。

【0073】以上のようにして、正・負極の活性質粒子表面および電極の孔中に多孔性高分子を適用したこと以外は、実施例 1 において製作した本発明による電池 A 1 と同様にして本発明による電池 E を製作した。電解液の注入によって、正・負極の活性質粒子表面および電極の孔中に適用された多孔性高分子は膨潤して多孔性高分子電解質となった。このようにして製作した本発明による電池 E を用いて、実施例 1 と同様の 50 サイクルの充放電試験をおこなった。この電池の、初期に対する 50 サイクル目の容量維持率を、実施例 1 において製作した本発明による電池 A 1 の結果と併せて表 5 に示した。

【0074】

【表 5】

30 同様にして、本発明による電池 F 1、F 2、F 3、F 4、F 5 および F 6 を製作した。これらの電池の負極活性質層の塗布重量および厚さは、電池満充電時の負極活性質の利用率が 80 % となるように、正極活性質層の塗布重量にあわせて変化させた。これらの電池の正極活性質層の充填密度は、2.6 g / cm³ とした。

【0077】上記のようにして製作した本発明による電池 F 1 ~ F 6 を用いて、25℃における各率放電試験をおこなった。この各率放電試験においては、0.5 CmA の電流で 4.9 V まで充電し、続いて 4.9 V の定電圧で 5 時間充電した後、0.05 CmA の電流で 3.5 V まで放電した後に、0.5 CmA の電流で 4.9 V まで充電し、続いて 4.9 V の定電圧で 5 時間充電した後、0.5 CmA の電流で 3.5 V まで放電した。これらの電池の、0.05 CmA での放電に対する、0.5 CmA 放電の容量維持率を表 6 に示す。

【0078】

【表 6】

電池記号	正極活物質層の厚さ (μm)	0.05CmA放電に対する0.5CmA 放電容量維持率 (%)
本発明電池F 1	3	99
本発明電池F 2	10	99
本発明電池F 3	30	99
本発明電池F 4	100	98
本発明電池F 5	300	97
本発明電池F 6	400	72

【0079】表6から、ピリジンを電解液添加剤として用いることによって、実用的な放電性能が得られる正極活物質層の厚さが制限されることがわかる。しかし、正極活物質層の厚さを300 μm 以下に制限する本発明の適用によって、ピリジンを電解液添加剤として用いた場合においても実用的な放電性能が得られる。なお、正極活物質層の厚さを3 μm 未満とした場合には、エネルギー密度が非常に小さくなることから、実用的な電池とはならない。

【0080】〔実施例5〕正極の集電体上への活物質層の塗布重量および正極のプレス圧を変化させることによって、正極活物質層の充填密度を1.5、1.8、2.1、2.4、2.7、3.0、3.3、3.6 g/cm³としたこと以外は、実施例1における本発明電池A1と同様にして、本発明による電池H1、H2、H3、H4、H5、H6、H7およびH8を作製した。これらの

電池の正極活物質層の厚さは100 μm とした。これらの電池の負極活物質層の塗布重量および厚さは、電池満充電時の負極活物質の利用率が80%となるように、正極活物質層の塗布重量にあわせて変化させた。

【0081】上記のようにして製作した本発明による電池H1～H8を用いて、25℃における各率放電試験をおこなった。この各率放電試験においては、0.5CmAの電流で4.9Vまで充電し、続いて4.9Vの定電圧で5時間充電した後、0.05CmAの電流で3.5Vまで放電した後に、0.5CmAの電流で4.9Vまで充電し、続いて4.9Vの定電圧で5時間充電した後、0.5CmAの電流で3.5Vまで放電した。これらの電池の、0.05CmAでの放電に対する0.5CmA放電の容量維持率を表7に示す。

【0082】

【表7】

電池記号	正極活物質層の充填密度 (g/cm ³)	0.05CmA放電に対する0.5CmA 放電容量維持率 (%)
本発明電池H 1	1.5	99
本発明電池H 2	1.8	99
本発明電池H 3	2.1	99
本発明電池H 4	2.4	99
本発明電池H 5	2.7	98
本発明電池H 6	3.0	97
本発明電池H 7	3.3	96
本発明電池H 8	3.6	75

【0083】表7から、ピリジンを電解液添加剤として用いることによって、実用的な放電性能が得られる正極活物質層の充填密度が制限されることがわかる。しかし、正極活物質層の充填密度を3.3 g/cm³以下に制限する本発明の適用によって、ピリジンを電解液添加剤として用いた場合においても実用的な放電性能が得られる。なお、正極活物質層の充填密度を1.5 g/cm³未満とした場合には、エネルギー密度が非常に小さくなることから、実用的な電池とはならない。

【0084】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は、一般式が40 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0.45 \leq y \leq 0.6$) である活物質を正極に備え、炭素系活物質を負極に備えた非水電解質電池において、非水電解質中に窒素含有不飽和環状化合物を含むことにより、負極において、初回充放電以降の充電電気量と放電容量との差を小さくすることができ、その結果、充放電サイクルによる電池容量の低下を抑制することができ、非水電解質電池の充放電サイクル寿命性能を向上させることができるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK02 AK03 AK05 AK16
AK18 AL01 AL02 AL03 AL06
AL07 AL12 AL18 AM03 AM04
AM05 AM07 CJ08 DJ08 DJ16
DJ17 EJ11 EJ13 HJ01 HJ02
HJ04 HJ08
5H050 AA07 BA15 CA02 CA03 CA05
CA08 CA09 CA11 CA20 CA29
CB01 CB02 CB03 CB07 CB08
CB29 DA13 EA23 FA09 FA17
FA18 FA19 GA10 HA01 HA02
HA04 HA08